

JAPANESE

[JP,2001-523394,A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION DRAWINGS

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

1. Buffer system which contains 3 to 25% of the weight of silica in 0.5 – ten-mol solution of strong base chosen from group which consists of TMAH, KOH, or NaOH.
2. Buffer system of claim 1 characterized by including salt of buffer system.  
How to prepare the buffer system of the Claim 1 or the claims 1 and 2 which are characterized by processing in the solution of the strong base as which the buffer solution which has effect in [ pH ] 9.5 to 13 under heating if desirable [ mixing 3.3–25 silica solution enough ] is chosen from the group which consists of TMAH, KOH, or NaOH of the amount which comes to contain the ten mols [ /l. ] following strong base from 0.5.
4. Method of claim 3 characterized by obtaining salt of buffer system from the obtained buffer solution except for water.
5. Method of claim 3–4 characterized by removing water by evaporation under reduced pressure.
6. Method of claim 3 characterized by separating \*\*\*\* which might next make salt of buffer system crystallized by cooling.  
Use of the buffer system of the claim 1 for preparing the alkaline suspension with pH of 7.9 to 13 for chemical mechanical polishing, or claims 1 and 2.
8. Use of buffer system of claim 1 for preparing alkaline suspension buffered by pH of 9.5 for chemical mechanical polishing of front face of silicon or other metals to 13, or claims 1 and 2.  
Use of the buffer system of the claim 1 for preparing the metallic oxide of the form of the particle chosen from the group which is buffered by pH of 9.95 to 13 and consists of oxidization silicon and an aluminum oxide as an abrasives again, and the alkaline suspension for chemical mechanical polishing which contains an oxidizer and other additives if desirable, or claims 1 and 2.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

It is used for chemical mechanical polishing. The buffer solution for suspension this invention relates to the buffer system of the solution for preparing the suspension which can be used for chemical mechanical polishing, or the form of a salt. Especially these buffer systems can be used in order to prepare the suspension used in order to grind chemically mechanically the front face of the Semiconductor Si and the metal which have high pH of 9.5-13, and are known as a wafer.

A typical semiconductor circuit usually uses silicon or a gallium arsenide as a substrate given to many integrated circuits (on it), and is formed. The various layers in which these integrated circuits are formed are a conductor or an insulator, or have the property of a semiconductor. In order to form such semiconductor structure, the wafer used needs to have a flat front face absolutely. Therefore, it is often necessary to grind a part of front face of a wafer, or front face.

The further expansion in semiconductor \*\*\*\*\* is led to the circuit which becomes continuously more narrow, integration of a conjointly continuously more big scale, and the miniaturization to continue, and a demand continuously more advanced about the method of as a result manufacturing is made. For example, in the case of such a semiconductor device, it is required to form a thin electric conduction line or the analogous structure on the structure formed previously. It raises a problem that the front face of the structure formed previously is often irregular. Therefore, it is required to make a front face into a flat surface so that it can deal in a satisfactory result in the next Fort Lee SOGURAFU processing. For this reason, a reagent repeats the method of making a front face a flat surface, and it is a main technical problem in manufacture of a semiconductor so that it may be required. This method is learned for terminology as chemical mechanical polishing. Therefore, while polishing in both of the chemical composition which constitutes the compound of the industrial equipment used and the suspension for polishing used, and a row, the supply system which supplies the suspension for polishing is very important at this process process.

Generally, chemical mechanical polishing (CMP) is performed by rotating a wafer under a fixed pressure to the abrasive cloth which sank in the suspension for polishing uniformly. The method of such chemical mechanical polishing is described in detail at U.S. patent US-A -4671851, and US-A -4910155 and US-A -4944836.

In order to deal in the congruous results, it is very important that the chemical property of the suspension which is used for polishing and which was known as a slurry is fixed. These suspension is thin suspension which will usually be carried to the bottom of mixture through the shortest possible line till the place where polish is performed from a tank if desirable. Even if the content of ion adjusted without a supply system, for example, the storage container, which are applied to the content of the solid-state which usually consists of silicate or an aluminum-oxide particle especially, the particle size distribution of a particle, and pH and other ion which exists in a slurry again, and a relation according to a decomposition process in [a slurry's] an own one does not seem being able to ignore similarly as for the requirements for the property of these slurries being fixed, it is thought that a particle and especially pH affect Generation of the aggregate which is not still more desirable in a slurry, a coagulum, or gel takes place, and it may have a bad influence on both handling and the polish effects of a slurry.

Either basicity or acid suspension is OK as the suspension for polishing. The base is used, in order for there to be a title between various in a basic slurry on the occasion of use and to adjust pH according to use. Although the slurry to which pH was adjusted by KOH seems to be more stable as it, advanced contamination is received by ion or the different-species particle, and the pure process which follows polishing for this reason is very important when using such a system. For example, it has indicated that US-A -5245790 uses such suspension for the bottom of an operation of an ultrasonic wave. US-A -5244534 is indicating the method of producing electric conduction contact in an insulating layer. For example, the slurry described at the patent of a bird clapper from KOH for adjusting the hydrogen peroxide and pH as aluminum 2O3 as a particle and an etching agent or NH4OH is used in order to remove the tungsten of the specified quantity at the 1st polishing process and to remove a simultaneous very little insulating layer. Next, like the chemical mechanical polishing king to whom it is carried out, the suspension which consists of the oxidizer and water like a solid-state like aluminum 2O3 and a hydrogen peroxide is used. The CMP suspension indicated by US-A -5205816 has the same composition which consists of phosphoric acid, a hydrogen peroxide, water, and a particle, and, on the other hand, US-AS -5157876 and US-A -5137544 are indicating the constituent which consists of water, a colloidal-silica salt, and a sodium hypochlorite. The slurry which consists of an aluminum-oxide particle, deionized water, and an oxidizer is described by US-A -4956313.

Although there are few titles between contamination by different-species ion when it is the CMP suspension by which the ammonia solution was added in object with the compound to which pH was adjusted using KOH for this purpose, pH tends to change again that it is easy to be generated in gel generation. Furthermore, a role with a special smell is played in this case. Although it has been used in order that such a compound may grind metal coating, and a film and electric conduction contact again in order to sometimes make a wafer a flat surface, since it changes with the solid-state granular condition by which the property of CMP suspension is removed from dissolution operation and a polishing side during polishing, the result obtained by the CMP slurry used until now has many dissatisfied things. Although a special problem will arise if pH changes during polishing

operation, especially this is because it is connected with change of the speed of matter removal.

Therefore, there had been whether manufacture receiving the easy suspension for chemical mechanical polishing by the improved low cost which can both flatten absolutely without the contamination which is not desirable, raise a surface deficit the front face of substrate material and the front face of a metal layer, and a becoming request considerably for a long time.

The purpose of this invention is reached by the buffer system which contains 3 to 25% of the weight of silica in the 0.5 – ten-mol solution of the strong base chosen from the group which consists of TMAH, KOH, or NaOH. This buffer system is effective in the pH range of 9.5 to 13.

It is characterized by what processes in the solution of the strong base chosen from the group which consists of TMAH of the amount in which the buffer solution which is effective in the pH range of 9.5 to 13 under heating if desirable [ this method fully mixing 3–25% silica solution or SiO<sub>2</sub> suspension, although reached by the method of preparing the buffer system of the above / the purpose of this invention / again ] comes to contain the ten mols [ 0.5 to 1. ] following strong base, KOH, or NaOH. If desirable according to this invention, water will be removed from the obtained buffer solution and will produce the salt of a buffer system. By separating the crystal which is evaporated under reduced pressure and which it depends [ crystal ] especially or may next make the salt of the buffer solution crystallized by cooling, this removes water and is attained. Next, this salt is mixed in aqueous suspension or a solution, and buffers suspension in the range of strong-base nature.

Especially this invention specifies use of this buffer system prepared by the method of this invention of preparing alkaline suspension with pH of 9.5 to 13 for polishing the front face of silicon or other metals chemically mechanically in this way again. As an abrasive material, with the metallic oxide of the form of the particle chosen from the group which consists of oxidation silicon and an aluminum oxide, and an oxidizer, if the suspension which was buffered according to this invention is desirable, it contains other additives.

Now, improving by buffering in the pH range of 9.5 to 13 was found in the stability of the alkaline suspension for chemical physical polish. Since pH changes the ionized layer on a wafer front face, therefore the speed of the matter removal under polish is affected, this buffer is important. A basic slurry shows matter removal of an again more high speed.

This thinks that it originates in the fact that a metal must be dissolved by oxidation operation, when making the front face of Si and other metals, such as aluminum, Ti, W, or Cu, into a flat surface. Removal of the silicon in an alkaline solution is a reaction which consumes OH<sup>-</sup>, and this reaction shows the highest reaction rate at the time of high pH value. Since removal of the matter has been advanced as much as possible under optimum conditions between chemical mechanical polishing for a long time, pH must be kept as constant as possible with the high level. When using the suspension by this invention, it turns out that the buffer by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> usually used in this pH range is not so suitable. This is because the buffer by pH 10.33 is attained by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Even if this value adjusts to high pH, pH descends immediately and returns to 10.33.

If it adds regularly, and I will keep the strong base of suspension constant as it comes out of pH and comes, even if it will try, a suspension system experiences a remarkable change of pH in a mixed interface. In the case of SiO<sub>2</sub> suspension, for this reason, a reaction occurs, it is related and the particle size distribution of a silicate particle general very small again is changed.

The experiment shows that this problem is avoidable by adjusting pH using the suitable buffer solution.

Although the unsuitable thing made clear the buffer system which it is effective in [ pH ] 11–13, and uses a phosphoric acid salt and borate ion as the base, it turns out that a silica content system is ideal. If a buffer is performed using the TMAH content silica buffer solution (TMAH = tetramethylammonium hydroxide) and a silicate particle is used as a polishing medium, such suspension has an advantageous property especially. Since other metal ions do not exist in this CMP suspension, especially if such a compound is used, it will become possible to avoid the contamination by different-species ion which is not desirable. Supposing about 3 to 25% of the weight of a silica adjusts and buffers pH using the buffer solution which exists in the 0.5–10 molar solution of the strong base chosen from the group which consists of TMAH, NaOH, and KOH, the improved stability and a polishing property are shown by the CMP suspension which contains about 5 to 15% of the weight of a silicate particle as a polishing medium. Especially the suspension containing 5 to 30% of the weight of a silicate particle is suitable. The buffer solution which contains about 5 to 12% of the weight of a silica in a 5.0 – 7.5-mol TMAH solution is exceptionally suitable for adjusting pH.

Apart from the silicate particle as a polishing medium, the suspension of this invention can contain the metallic oxide which oxidizes and corresponds a metal layer, for example, the oxidizer which oxidizes from a tungsten to a tungstic oxide. Next, the generated oxide is mechanically removed by polishing. Many kinds like iron salt, such as an oxidizing quality metal salt suitable for this purpose, an oxidizing quality metal complex, a nitrate, a sulfate, and a potassium ferrocyanide, an analogous salt, a peroxide, a chlorate, a perchlorate, a permanganate, persulfates, and such mixture of chemicals can be used. Using the front face which should be processed in specific application, and the oxidizer dissolved best is liked. Therefore, it is usable, and if suitable, it is desirable to use a hydrogen peroxide as an oxidizer. Although usually rapid oxidation is guaranteed, the concentration of an oxidizer is chosen, so that mechanical removal of an oxide may also be guaranteed simultaneously again, namely, as mechanical polishing and a balance have oxidation. Usually, the concentration of an oxidizer is 0.5 to 15 % of the weight on the basis of all suspension, and is 1 to 7 % of the weight preferably.

Since it is stable, a series of additives like other additives and surface active agent like [ as the CMP suspension of this invention was already mentioned above again to accumulate ] the medicine which prevents sedimentation of a particle, condensation, or decomposition of an oxidizer which improve the polishing effect, a complex former, a polymerization stabilizer, or a surface activity dispersant can be included. For example, generally a suitable corresponding additive like an aluminum salt, a carboxylic acid, alcohol, EDTA, a citric acid salt, sodium salt, potassium salt, an ammonium salt, a quaternary ammonium salt, and a phosphoric acid salt is known by this contractor from reference. If required, these additives will usually be used in 0.001 to 1% of the weight of an amount. Of course, on the other hand, the concentration which is chosen in each case is concentration which does not produce at all unarranging [ of foaming when improving the effect of chemical mechanical polishing and adding a surface active agent on the other hand again, for example ].

In order to prepare the CMP suspension buffer according to this invention, particle-like oxidized silicon with particle size which is different when dissolved is mixed with deionized water in a desired amount, and it deals in colloid dispersion liquid. By being alike also in an operation of the high shearing force generated with the speed of a very high agitator, or mixing by operation of an ultrasonic wave, homogeneous dispersion liquid are prepared, as mentioned above, all desired additives are added, a suitable quantity of the TMAH buffer solution is added, and pH of suspension is adjusted to the value of a request of the range of 9.5 to 13.

In the above-mentioned explanation or the following example, the percentage of the component to which the compound of this invention was added is totaled, and becomes 100%.

The following example is for explaining this invention. However, an example does not limit this invention to the content of these examples on account of the general justification of instruction of this invention.

Example Example 1 Oxidized silicon suspension is prepared at 10%. While agitating 50g of this suspension strongly 20%  $K_2CO_3$  5ml solution and 1.1ml 10% KOH solution, and \*\*\*\*\* \*\*. In this way, pH is adjusted to 12.0.

The suspension obtained in this way is titrated with 1 convention hydrochloric acid.

b) Prepare 10% oxidized silicon suspension. While agitating 50g of this suspension strongly The 15ml TMI buffer solution (5.5 % of the weight of silicas, 8 % of the weight of TMAH(s)), and mixture it carries out. Thus, pH is adjusted to 12.0.

It titrated similarly with 1 convention hydrochloric acid for comparison of the suspension obtained in this way.

The result of this titration is shown in drawing 1. The titration curve shown here clarifies behavior from which the suspension a and b to a hydrochloric acid differed, namely, is compared with the buffer using the  $K_2CO_3$ /KOH buffer solution of the buffer in pH 12 of oxidized silicon suspension 10% using the TMI buffer solution (5 % of the weight of silicas, 8 % of the weight of TMAH (s)).

Example 2 Oxidized silicon suspension is prepared at 10%. While agitating 50g of this suspension strongly 20%  $K_2CO_3$  5ml solution and 1.1ml 10% KOH solution, and \*\*\*\*\* \*\*. In this way, pH is adjusted to 12.0.

The suspension obtained in this way is titrated with 1 convention hydrochloric acid.

b) Prepare 10% oxidized silicon suspension. While agitating 50g of this suspension strongly The TM3 4ml buffer solution (10 % of the weight of silicas, 14 % of the weight of TMAH(s)), and \*\*\*\*\* \*\*. Thus, pH is adjusted to 12.0.

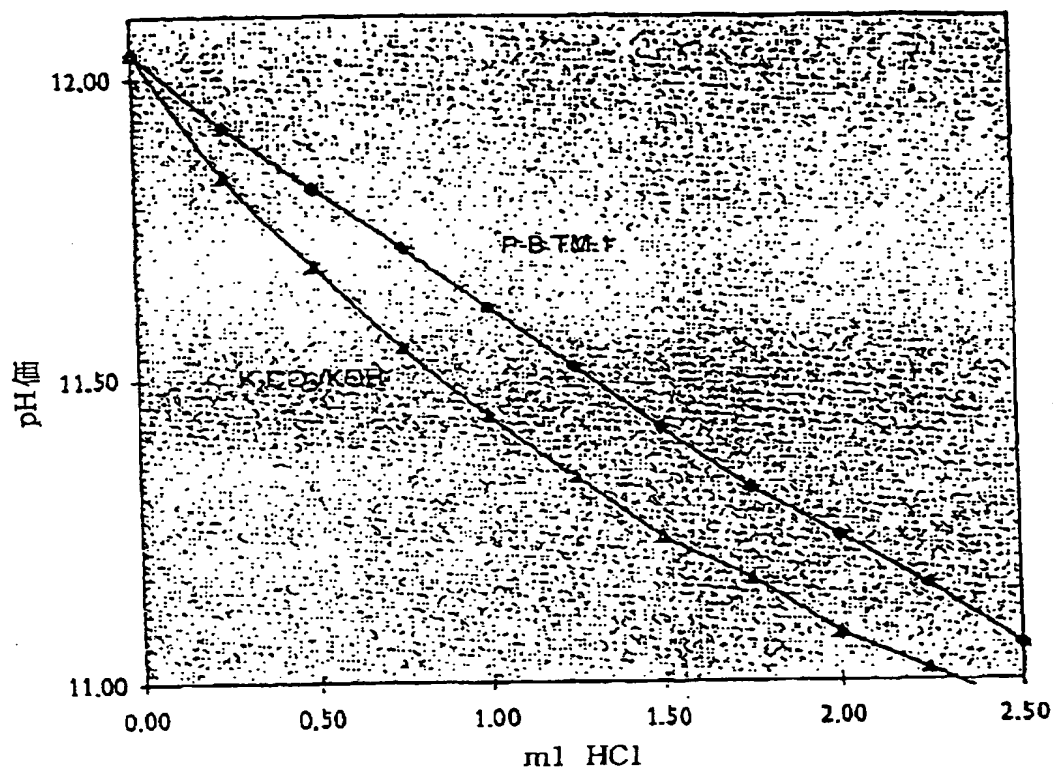
It titrated similarly with 1 convention hydrochloric acid for comparison of the suspension obtained in this way.

The result of this titration is shown in drawing 2. The titration curve shown here clarifies behavior from which the suspension a and b to a hydrochloric acid differed, namely, is compared with the buffer using the  $K_2CO_3$ /KOH buffer solution of the buffer in pH 12 of oxidized silicon suspension 10% using the TM3 buffer solution (10 % of the weight of silicas, 14 % of the weight of TMAH(s)).

---

[Translation done.]

Fig. 1:



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-523394

(P2001-523394A)

(43) 公表日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 H
			5 5 0 D

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平10-544963	(71) 出願人	メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフトング ドイツ連邦共和国 デー—64293 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 250
(86) (22) 出願日	平成10年4月15日 (1998. 4. 15)	(72) 発明者	デュセムット, クロウス ドイツ連邦共和国 デー—66583 スピーセン—エルベルスヴェルク ハウプトシュトラーセ 119
(85) 翻訳文提出日	平成11年10月14日 (1999. 10. 14)	(72) 発明者	ライン, ルドルフ ドイツ連邦共和国 デー—64646 ヘッペンハイム ニーメラー シュトラーセ 7
(86) 国際出願番号	PCT/EP98/02209	(74) 代理人	弁理士 金田 暢之 (外2名)
(87) 国際公開番号	WO98/47976		最終頁に続く
(87) 国際公開日	平成10年10月29日 (1998. 10. 29)		
(31) 優先権主張番号	1 9 7 1 5 9 7 5. 3		
(32) 優先日	平成9年4月17日 (1997. 4. 17)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, SG, US		

(54) 【発明の名称】 化学的機械的研磨に用いられる懸濁液用の緩衝液

(57) 【要約】

本発明は化学的機械的研磨に用いることができる懸濁液を調製するための溶液または塩の形の緩衝系に関する。特に、これら緩衝系はウェハーとして知られる半導体のS i および金属の表面を化学的機械的研磨するために用いられる9. 5 - 13の高いpHをもつ懸濁液を調製するために用いることができる。

## 【特許請求の範囲】

1. TMAH、KOHまたはNaOHよりなる群から選ばれる強塩基の0.5-10モル水溶液中に3-25重量%のシリカを含む緩衝系。
2. 緩衝系の塩を含むことを特徴とする、請求項1の緩衝系。
3. 3-25シリカ水溶液を十分混合しつつ、望ましければ加熱下に、9.5から13のpH範囲で効力のある緩衝液が0.5から10モル/lの下記強塩基を含むようになる量のTMAH、KOHまたはNaOHよりなる群から選ばれる強塩基の水溶液で処理することを特徴とする、請求項1または請求項1および2の緩衝系を調製する方法。
4. 得られた緩衝液から水を除き、緩衝系の塩を得ることを特徴とする、請求項3の方法。
5. 水を減圧下に蒸発によって除去することを特徴とする、請求項3-4の方法。
6. 緩衝系の塩を次に冷却によって晶出させ得られた結晶を分離することを特徴とする、請求項3の方法。
7. 9から13のpHをもつ化学的機械的研磨用のアルカリ性懸濁液を調製するための請求項1または請求項1および2の緩衝系の使用。
8. 珪素または他の金属の表面の化学的機械的研磨用の9.5から13のpHに緩衝されたアルカリ性懸濁液を調製するための請求項1または請求項1および2の緩衝系の使用。
9. 9.5から13のpHに緩衝されまた、研磨剤として、酸化珪素および酸化アルミニウムよりなる群から選ばれる固体粒子の形の金属酸化物および、望ましければ、酸化剤と他の添加剤を含む化学的機械的研磨用のアルカリ性懸濁液を調製するための請求項1または請求項1および2の緩衝系の使用。



## 【発明の詳細な説明】

化学的機械的研磨に用いられる

懸濁液用の緩衝液

本発明は化学的機械的研磨に用いることができる懸濁液を調製するための溶液または塩の形の緩衝系に関する。特に、これらの緩衝系は9.5-13という高いpHをもち、かつウェハーとして知られる、半導体Siと金属の表面を化学的機械的に研磨するために用いられる懸濁液を調製するために使用することができる。

代表的な半導体回路は通常シリコンまたは砒化ガリウムを（その上に）多くの集積回路が施される基板として用いて形成される。これら集積回路が形成される種々の層は導体または絶縁体であるかあるいは半導体の性質をもっている。このような半導体構造を形成するために、用いられるウェハーは絶対的に平らな表面をもつことが絶対的に必要である。従って、ウェハーの表面または表面の一部を研磨することがしばしば必要になる。

半導体技術つにおける更なる展開は、たえずより狭くなる回路と相まって、たえずより大きな規模の集積化と継続する小型化に導き、その結果製造する方法についてたえずより高度な要求がなされる。例えばこのような半導体素子の場合、先に形成された構造体の上に薄い導電ラインまたは類似の構造体を形成することが必要である。先に形成された構造体の表面がしばしば不規則であることが問題を提起する。従って、次のフォトリソグラフ処理において満足な結果をうることができるように、表面を平面にすることが必要である。このため、表面を平面にする方法を試薬が、繰返して必要であるように、半導体の製造における中心課題である。技術用語では、この方法は化学的機械的研磨として知られている。従って用いられる工業装置および用いられる研磨用懸濁液の配合物を構成する化学成分の両者、ならびに研磨中に研磨用懸濁液を供給する供給系がこのプロセス工程では非常に重要である。

一般に、化学的機械的研磨（CMP）はウェハーを研磨用懸濁液を均一に含浸した研磨布に対し一定の圧力の下に回転させることによって行われる。このよう

な化学的機械的研磨の方法は米国特許US-A-4671851、US-A-4910155とUS-A-4944836に詳細に記されている。

一致した結果をうるために、研磨に用いられる、スラリーとして知られた懸濁液の化学的性質が一定していることは非常に重要である。これら懸濁液は通常、貯槽から研磨が行われるところまでできるだけ短いラインを経て、望まなければ混合下に、運ばれる稀薄懸濁液である。これらスラリーの性質が一定するための要求条件は特に、通常珪酸塩または酸化アルミニウム粒子よりなる固体の含量、固体粒子の粒径分布、pHとまたスラリー中に存在する他のイオンに適用される；例えば貯蔵容器や供給系と関係なしにまたはスラリー自身の中で分解プロセスによって調整された、イオンの含量が同様に無視できるように見えなくても、固体粒子やpHは研磨効果に特に影響を及ぼすように思われる。さらにスラリー中で望ましくない凝集物、凝結物またはゲルの生成が起こり、スラリーの取扱いと研磨効果の両方に悪影響を及ぼすことがある。

研磨用懸濁液は塩基性または酸性懸濁液のどちらでもよい。塩基性スラリーには使用に際して種々の問題があり使用に応じてpHを調整するために塩基が用いられている。KOHによってpHが調整されたスラリーはそれとしてより安定であるように見えるが、イオンや異種粒子によって高度の汚染をうけており、このため研磨につづく清浄工程はこのような系を用いる場合非常に重要である。例えばUS-A-5245790は超音波の作用の下にこのような懸濁液を用いることを記載している。US-A-5244534は絶縁層中で導電接触を生ずる方法を開示している。例えば固体粒子としての $Al_2O_3$ 、エッチング剤としての過酸化水素およびpHを調整するためのKOHまたは $NH_4OH$ よりなるこの特許に記されたスラリーは第1研磨工程で所定量のタングステンを除去し同時に極少量の絶縁層を取り去るために用いられる。次に行われる化学的機械的研磨工程は $Al_2O_3$ のような固体、過酸化水素のような酸化剤および水よりなる懸濁液を使用する。US-A-5205816に開示されたCMP懸濁液はりん酸、過酸化水素、水および固体粒子よりなる同様な組成をもち、一方US-A-51

57876とUS-A-5137544は水、コロイド珪酸塩および次亜塩素酸

ナトリウムよりなる組成物を開示している。US-A-4956313には酸化アルミニウム粒子、脱イオン水および酸化剤よりなるスラリーが記述されている。

KOHを用いてpHが調整された配合物と対象的に、この目的のためにアンモニア溶液が添加されたCMP懸濁液の場合は、異種イオンによる汚染の問題は少ないがゲル生成で生じ易くまたpHは変化し易い。さらにこの場合臭いが特別な役割を演ずる。

このような配合物は時としてウェハーを平面にするためとまたメタルコーティング、フィルムや導電接触を研磨するために用いられてきたが、CMP懸濁液の性質が溶解操作と研磨面から除去される固体小粒子によって研磨中に変わるのでこれまで用いられたCMPスラリーで得られた結果は不満足であることが多い。もしpHが研磨操作中に変化すれば特別な問題が生じるが、これは特に物質除去の速度の変化と関連するからである。

従ってかなり長い間、基板材料の表面と金属層の表面を共に望ましくない汚染や表面の欠損なしに絶対的に平らにすることができる改良された、低コストで調製が簡単な化学的機械的研磨用の懸濁液に対するかなりの要望があった。

本発明の目的はTMAH、KOHまたはNaOHよりなる群から選ばれる強塩基の0.5-10モル水溶液中で3-25重量%のシリカを含む緩衝系によって達せられる。この緩衝系は9.5から13のpH範囲において効果がある。

本発明の目的はまた上記の緩衝系を調製する方法によって達せられるが、この方法は3-25%シリカ水溶液またはSiO<sub>2</sub>懸濁液を十分に混合しつつ、望ましければ加熱下で、9.5から13のpH範囲で効果のある緩衝液が0.5から10モル/lの下記の強塩基を含むようになる量のTMAH、KOHまたはNaOHよりなる群から選ばれる強塩基の水溶液で処理することを特徴とする。

本発明によれば、望ましければ、水は得られた緩衝液から除去され、緩衝系の塩を生ずる。このことは減圧下に蒸発させることによってまたは緩衝液の塩を次に冷却によって晶出させ得られる結晶を分離することによって水を除去して達成される。この塩は次に、水性懸濁液または溶液中に溶かされ、懸濁液を強アルカ

り性の範囲に緩衝する。

本発明はかくしてまた、特に珪素または他の金属の表面を化学的機械的に研磨するための9.5から13のpHをもつアルカリ性懸濁液を調製する本発明の方法によって調製されたこの緩衝系の使用を規定する。

本発明によれば、緩衝された懸濁液は、研磨剤として、酸化珪素と酸化アルミニウムよりなる群から選ばれる固体粒子の形の金属酸化物、および酸化剤と、望まなければ、他の添加剤を含む。

化学的物理的研磨用のアルカリ性懸濁液の安定性は9.5から13のpH範囲に緩衝することによって向上することが今や見つかった。pHがウェハー表面上のイオン層を変化させそのため研磨中の物質除去の速度に影響を与えるので、この緩衝は重要である。塩基性のスラリーはまたより高い速度の物質除去を示す。このことはSiと例えばAl, Ti, WまたはCuなどの他の金属の表面を平面にすると、金属を酸化操作によって溶解しなければならぬという事実に起因すると考える。アルカリ性溶液中の珪素の除去はOH<sup>-</sup>を消費する反応であり、この反応は高いpH値のときに最高の反応速度を示す。化学的機械的研磨の間に最適条件下でできるだけ長い間物質の除去を進行させるために、pHは高い水準でできるだけ一定に保たれねばならぬ。このpH範囲で通常用いられるK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>による緩衝は本発明による懸濁液を用いる場合、さほど適当でないことがわかっている。これはpH10.33での緩衝がK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>によって達成されるからである。この値により高いpHに調整してもpHは直ちに降下して10.33にもどる。

懸濁液の強塩基を規則正しく加えてpHをでくだけ一定に保とうと試みても、懸濁系は混合境界面でpHのかなりの変化を経験する。SiO<sub>2</sub>懸濁液の場合、このため反応が起こりまた一般に非常に小さい珪酸塩粒子の粒径分布に関連して変化させる。

この問題は適当な緩衝液を用いてpHを調整することによって避けることができることが実験からわかっている。

11-13のpH範囲で効果がありかつりん酸塩および硼酸塩イオンをベースとする緩衝系は不適当であることが判明したが、シリカ含有系は理想的であるこ

とがわかっている。もし緩衝をTMAH含有シリカ緩衝液（TMAH＝水酸化トリメチルアンモニウム）を用いて行い、珪酸塩粒子を研磨媒体として用いるならば、このような懸濁液は特に有利な性質をもっている。このCMP懸濁液には他の金属イオンが存在しないので、このような配合物を用いると特に異種イオンによる望ましくない汚染を避けることが可能になる。

もしpHを、約3から25重量%のシリカがTMAH、NaOHおよびKOHよりなる群から選ばれる強塩基の0.5－10モル溶液中に存在する緩衝液を用いて調整し緩衝するならば、改良された安定性と研磨特性が研磨媒体として約5から15重量%の珪酸塩粒子を含有するCMP懸濁液によって示される。5から30重量%の珪酸塩粒子を含む懸濁液が特に適している。約5から12重量%のシリカを5.0－7.5モルTMAH溶液中含む緩衝液がpHを調整するのに格別に適している。

研磨媒体としての珪酸塩粒子とは別に、本発明の懸濁液は金属層を酸化して対応する金属酸化物、例えばタングステンから酸化タングステン、に酸化する酸化剤を含むことができる。生成した酸化物は次に研磨によって機械的に除去される。この目的のために適当な酸化性金属塩、酸化性金属錯体、硝酸塩、硫酸塩、フェロシアン化カリウムや類似の塩などの鉄塩、過酸化物、塩素酸塩、過塩素酸塩、過マンガン酸塩、過硫酸塩およびこれらの混合物のような、多くの種類の化学薬品を用いることができる。特定の適用において処理されるべき表面と最もよく相溶する酸化剤を用いることが好まれる。従って使用可能で適当であるならば、過酸化水素を酸化剤として用いることが好ましい。酸化剤の濃度は通常急速な酸化が保証されるが同時にまた酸化物の機械的除去も保証されるように、すなわち、酸化が機械的研磨と平衡にあるように選ばれる。酸化剤の濃度は通常、全懸濁液を基準にして、0.5から15重量%であり、好ましくは1から7重量%である。

安定のためと研磨効果を改善するために、本発明のCMP懸濁液はまた、既に上述したように、粒子の沈降または凝集あるいは酸化剤の分解を防ぐ薬剤のような他の添加剤および表面活性剤、錯生成剤、重合安定剤または表面活性分散剤のような一連の添加剤を含むことができる。例えばアルミニウム塩、カルボン酸、

アルコール、EDTA、くえん酸塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第四アンモニウム塩、ホスホニカム塩のような相当する適当な添加剤は一般に文献から当業者に知られている。必要ならば、これらの添加剤は通常0.001から1重量%の量で用いられる。勿論、各々の場合に選ばれる濃度は、一方では、化学的機械的研摩の効果を改善した、他方では、例えば表面活性剤を加えるときに発泡するという不都合を何ら生じない濃度である。

本発明に従って緩衝されたCMP懸濁液を調製するために、望ましければ異なった粒径をもつ、粒子状酸化珪素を所望の量で脱イオン水と混合しコロイド状分散液をうる。非常に高い攪拌機の数によって発生する高い剪断力の作用のもとにまたは超音波の作用によって混合することによって均質の分散液を調製し、上記のように、所望の添加剤をすべて加え、適当量のシリカ/TMAH緩衝液を加えて懸濁液のpHを9.5から13の範囲の所望の値に調整する。

上記の説明や下記の実施例において、本発明の配合物の加えられた成分の百分率は合計して100%になる。

下記の実施例は本発明を説明するためのものである。しかし、本発明の教示の全般的な正当性の故に、実施例は本発明をこれら実施例の内容に限定するものではない。

#### 実施例

##### 実施例1

a) 10%酸化珪素懸濁液を調製する。この懸濁液50gを強く攪拌しながら5mlの20% $K_2CO_3$ 溶液および1.1mlの10%KOH溶液と混合する。こうしてpHを12.0に調整する。

かくして得られた懸濁液を1規定塩酸で滴定する。

b) 10%酸化珪素懸濁液を調製する。この懸濁液50gを強く攪拌しながら15mlのTMI緩衝液(シリカ5.5重量%、TMAH8重量%)と混合する。このようにして、pHを12.0に調整する。

かくして得られた懸濁液を比較のために1規定塩酸で同様に滴定した。

この滴定の結果を図1に示す。ここに示された滴定曲線は塩酸に対する懸濁液a)とb)の異なった挙動を明らかにする、すなわちTMI緩衝液(シリカ5重

量%、TMAH 8重量%)を用いる10%酸化珪素懸濁液のpH 12における緩衝を $K_2CO_3/KOH$ 緩衝液を用いる緩衝と比較する。

#### 実施例 2

- a) 10%酸化珪素懸濁液を調製する。この懸濁液50gを強く攪拌しながら5mlの20% $K_2CO_3$ 溶液および1.1mlの10% $KOH$ 溶液と混合する。こうしてpHを12.0に調整する。

かくして得られた懸濁液を1規定塩酸で滴定する。

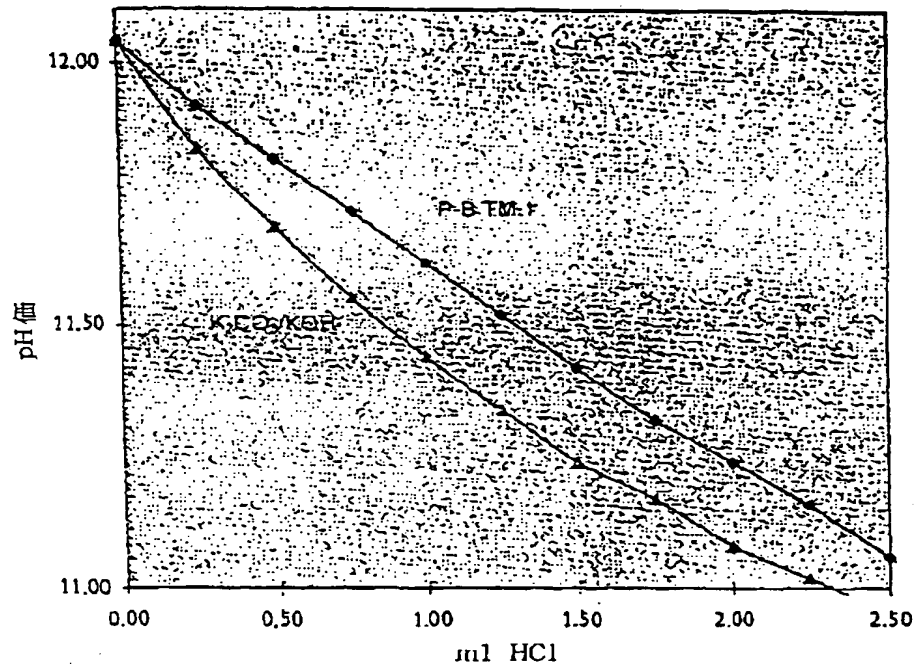
- b) 10%酸化珪素懸濁液を調製する。この懸濁液50gを強く攪拌しながら4mlのTM3緩衝液(シリカ10重量%、TMAH 14重量%)と混合する。このようにして、pHを12.0に調整する。

かくして得られた懸濁液を比較のために1規定塩酸で同様に滴定した。

この滴定の結果を図2に示す。ここに示された滴定曲線は塩酸に対する懸濁液a)とb)の異なった挙動を明らかにする、すなわちTM3緩衝液(シリカ10重量%、TMAH 14重量%)を用いる10%酸化珪素懸濁液のpH 12における緩衝を $K_2CO_3/KOH$ 緩衝液を用いる緩衝と比較する。

【図1】

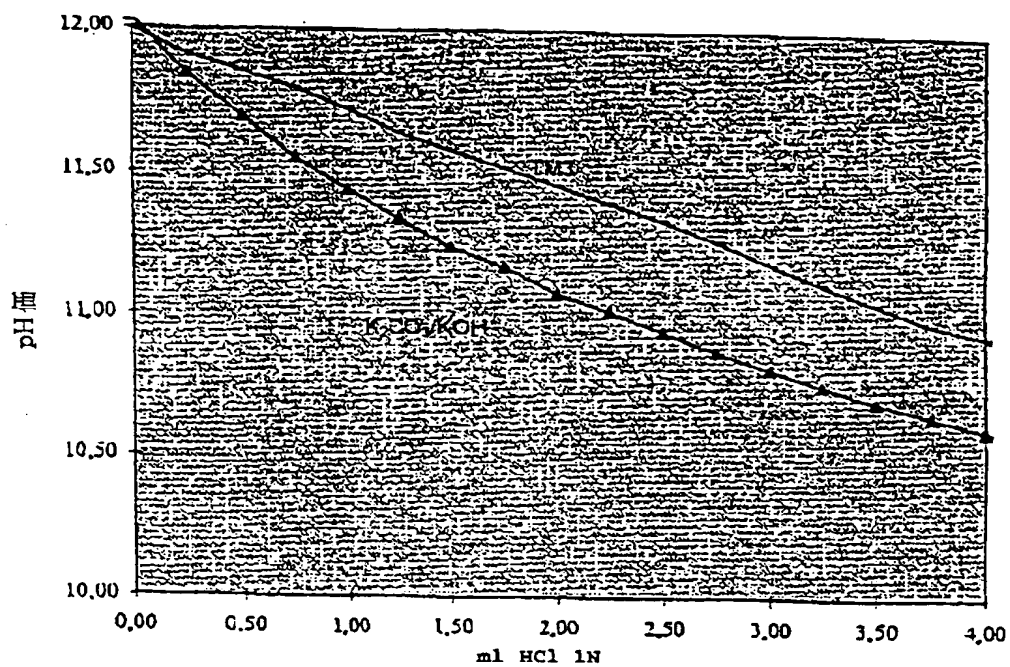
Fig. 1:





【図2】

Fig. 2:



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 98/02209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C09G1/02 H01L21/321

According to International Patent Classification (IPC) or to both: national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09G H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 139 571 A (DEAL ET AL) 18 August 1992 see column 1, line 67 - column 4, line 20; claims 1-9	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 007, 31 July 1997 & JP 09 063996 A (NIPPON STEEL CORP), 7 March 1997 see abstract	1
P, X	EP 0 773 270 A (TOKUYAMA) 14 May 1997 see page 2, line 15 - page 6, line 7; claim 1	1
E	GB 2 318 996 A (NEC) 13 May 1998 see page 9, line 1 - line 13 see page 15, line 12 - line 17; claims 11, 12	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 1998

Date of mailing of the international search report

10/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentplan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Fax 31 651 69010  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 98/02209

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5139571	A	18-08-1992	NONE	
EP 773270	A	14-05-1997	JP 9193004 A	29-07-1997
GB 2318998	A	13-05-1998	JP 2738392 B	08-04-1998
			JP 10138123 A	26-05-1998

---

フロントページの続き

- (72)発明者 シュヴァイケルト, マンウェイラ  
ドイツ連邦共和国 デー—64342 ゼイハ  
イム—オベルバイアバッハ イン デル  
ゲルベ 15
- (72)発明者 ホステルク, マルティン  
ドイツ連邦共和国 デー—64291 ダルム  
シュタット アウフ デル ハルト 54  
アー